

PAT-NO: JP405159621A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05159621 A  
TITLE: CONDUCTIVE PASTE  
PUBN-DATE: June 25, 1993

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
HAKOTANI, YASUHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME  
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP03324877  
APPL-DATE: December 10, 1991

INT-CL (IPC): H01B001/16, C09D005/24 , H05K001/09  
US-CL-CURRENT: 252/521.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To facilitate the reduction of CuO to Cu in a reduction process, and facilitate the setting of the reduction condition, and reduce the hydrogen consumption to reduce the treatment time and reduce a cost by using CuO paste as the conductive paste to be used for a multi-layer ceramic wiring substrate, in which copper is used as an internal electrode.

CONSTITUTION: As the CuO paste, glass frit and MgO and at least any one kind of  $H<SB>2</SB>SO<SB>4</SB>$ ,  $HNO<SB>3</SB>$ ,  $H<SB>3</SB>PO<SB>4</SB>$  are added to Cu to form the CuO paste appropriate for an internal

electrode layer 1.

Furthermore, as other addition, at least any one kind or more of

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  is added

to form the CuO paste appropriate for a via hole electrode 3. Reducing

property to Cu is accelerated by the effect of

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

$\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  among the component of the paste, and

volumetric shrinkage after sintering the electrode layer 1 is made the same as

that of the ceramic substrate material by the effect of

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{MgO}$  or the

like to obtain a via hole electrode 3 having the excellent performance.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-159621

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/16		Z 7244-5C		
C 0 9 D 5/24	P Q W	7211-4 J		
H 0 5 K 1/09		Z 8727-4E		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

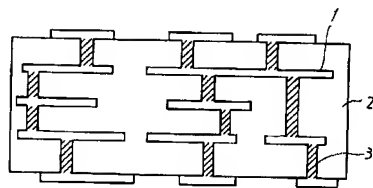
(21)出願番号	特願平3-324877	(71)出願人	00005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成3年(1991)12月10日	(72)発明者	箱谷 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 森本 義弘

(54)【発明の名称】 導電性ペースト

(57)【要約】

【目的】銅を内部電極とする多層セラミック配線基板に用いる導電ペーストにおいて、CuOからCuへの還元を容易にし、還元処理時間の短縮化、工程の低コスト化を目的とする。

【構成】CuOの他にガラスフリットとMgOと、さらに $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ のうち少なくとも一種を添加して得られる導電性ペーストは、内部電極層1に適し、他の添加物としてさらに $Al_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ の内少なくとも1種以上を添加して得られる導電性ペーストはビアホール電極3に適す。このペースト構成成分の内 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ の効果によりCuへの還元性が促進される。



- 1 … 内部電極層  
2 … 導電ペースト層  
3 … ビアホール電極

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CuO粉末87.0～99.4重量%に、ガラスフリット0.5～10.0重量%と、MgO粉末0～3.0重量%含有した無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分と、 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ のうち少なくとも一種を全量の0.05～5.00重量%備えたことを特徴とする導電性ペースト。

【請求項2】 CuO粉末67.0～96.4重量%に、ガラスフリット0.5～10.0重量%、MgO粉末0～3.0重量%、さらに $Al_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ の内少なくとも1種以上を3.0～20.0重量%含有した無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分と、 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ のうち少なくとも一種を全量の0.05～5.00重量%備えたことを特徴とする導電性ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、回路基板用導電性ペーストに関するものであり、特に低温焼成多層セラミック配線基板（以下MLCと略す）の電極材料およびビアホール用電極材料として使用される導電ペーストに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】セラミック誘電体基質に適用する導体組成物には、Au、Ag/Pdなどの貴金属を用いるものと、W、Mo、Ni、Cuなどの卑金属を用いる場合がある。特にMLCは、この金属材料に有機バインダ、溶剤を加えてペースト状にしたものをアルミナなどの絶縁基板上にスクリーン印刷し、焼き付けて導体パターンを形成するものである。また、MLCではこれらの導体ペーストの他、絶縁材料としてのセラミックやガラス粉末を有機バインダを溶かした溶剤中に分散させたものを用いて多層化する方法と、前記絶縁粉末、有機バインダなどからなるグリーンシート上に、前記導体ペーストでパターン形成したものを積層して多層化する方法がある。これらに使用される金属導体材料に注目すると、Au、Ag/Pdは空气中で焼成できる反面、貴金属であるためコストが高い。一方、W、Ni、Cuは、卑金属で安価であるが焼成雰囲気を選元雰囲気か中性の雰囲気で行う必要がある。またW、Moでは、1500℃以上の高温焼成となる。さらに信頼性の面からAuでは、半田食われが問題となり、Ag/Pdでは、マイグレーションおよび導体抵抗が高いという問題がある。そこで、安価で電気抵抗が低く、半田付け性の良好なCuを用いるようになってきた。

【0003】たとえば、米国特許第4072771号にはCuペーストの組成が開示され、同じく特開昭56-93396号公報にも開示されている。前者はCu粉にガラスフリットを含有する組成物、後者はガラスフリットを含まない組成物での構成が記載されている。

【0004】しかしCuを使う上でも課題がある。それは、Cu電極による誘電体基質への焼成は還元もしくは中性雰囲気となり、ペースト中の有機バインダの分解除去が困難となるからである。これは、窯素中の酸素濃度が低いためバインダの分解が起こらず、カーボンの形で残りメタライズ性能に悪影響を及ぼす。逆に酸素濃度が高いと、Cu電極が酸化され誘電体中に拡散して電極として機能しなくなる。そのため焼成は、窯素雰囲気中に若干の酸素をコントロールしながら供給することで行われる。そして、残存したカーボンが酸化銅と反応して電極層にプリスタを発生させたり、電極-誘電体間のマッチングを悪くさせる要因となる。このようにCuペーストは、有機バインダの使用に多くの課題を有している。

【0005】そこで近年、導体材料の出発原料にCuOを用いる新しいCu電極多層セラミック基板の製造方法が開発された。つまりセラミックグリーンシート上にCuO導体組成物によって配線パターンを形成し積層の後、酸化性雰囲気中の熱処理で前記CuO導体組成物、およびセラミックグリーンシート中の有機残基を熱分解する工程と、還元雰囲気中の熱処理でCu金属に還元する工程と、窯素雰囲気でのセラミック基質の焼成を行う工程により作製されるというものであり、たとえば特開昭61-26293号公報、米国特許4795512号公報、同じく米国特許4863683号公報に開示されている。このセラミック積層体の製造方法によれば、絶縁基板およびペースト中の有機バインダの分解除去が容易となり、かつ良好なCuのメタライズが得られる。

【0006】また、このセラミック積層体の製造方法で用いる導体組成物としてはCuO粉末、接着強度を上げるためのガラスフリット、導体の収縮を防止するMgO、 $Al_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ などの無機組成物と、有機ビヒクルを含む導体ペーストが用いられることが特願平2-86564号に示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記のような構成において、MLCの内部電極およびビアホールを形成するために、導体ペースト中のCuOを金属Cuに還元するときに次のような問題が生じた。(1) CuOの粒径によりCuへの還元され易さが異なるため、CuOペーストのロットにより還元工程の条件を変えなければならない。(2) セラミックグリーンシートの組成により、還元温度を高く設定できない場合には、CuOを還元するために、水素濃度を上げ、還元処理時間を長くしなければならず、量産効率が悪く、また不経済である。

【0008】本発明は上記問題を解決するもので、CuOからCuへの還元性の良好な内部電極用導電性ペーストとビアホール用導電性ペーストをあわせて提供することを目的とするものである。

## 【0009】

3

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明の導電性ペーストは、CuO粉末の他にガラスフリットと、MgO粉末を含有した無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビシクル成分と、 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ のうち少なくとも一種より成り、もう一方の導電性ペーストはCuO粉末の他にガラスフリットと、MgO粉末、さらにAl

$2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ の内少なくとも1種以上を含有した無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビシクル成分と、 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ のうち少なくとも一種よりなるものである。

【0010】特に前者の導電性ペーストは内部電極用として適し、後者はビアホール電極用として適している。

【0011】

【作用】本発明は、セラミック積層体をつくる上で上記した構成のCuOペーストを用いることにより、還元工程でのCuOのCuへの還元が容易になり、還元条件設定の容易化、消費する水素量の低減、処理時間の短縮化、コストの低減を得ることができる。本発明のCuOペーストは、CuOの他にガラスフリットとMgOと、もしくはさらに $Al_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ の内少なくとも1種以上を添加し、さらに $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ のうち少なくとも一種を添加して得られる。このCuOペーストはセラミック積層体として、主に多層セラミック配線基板(MLC)などに適用され、上記添加物を加えることで還元工程のCuOのCuへの還元を容易に行うことができるものである。

【0012】本発明の導電性ペーストに含まれる添加物のうちMgOは、種々の検討の結果、Cu粉の焼結性を阻害する効果のあることが見いだされた。つまり、還元工程後のCu粉が基板材料と比べ焼結のタイミングが早過ぎる場合、セラミックとCu層間に隙間が生じたり、セラミック層にクラックが生じる原因となっていたが、MgOを添加することで基板材料の焼結温度付近で焼結反応が起こるようになり、本発明のCuO組成物では上記のような問題が起こらない。このときMgOの添加量が3重量%以上では、焼結タイミングが遅すぎセラミック層にクラックを発生させる原因となる。望ましくは0.5～3%が良い。

【0013】また、 $Al_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ などの添加物を同時に添加することで電極層の焼結後の体積収縮がセラミック基板材料のそれと大差なくなる。その結果ビアホールなどの電極層で良好なメタライズが得られ、かつ良好な性能のビアホールが形成できる。また、これらの添加物の総添加物量が3重量%以下では、電極層の体積収縮を抑えることができないため、ビアホールとセラミック層との間隙に空洞ができる。逆に20重量%以上では、導体層の収縮が小さすぎるため焼結体とのマッチング性が悪くなり、また導体層の

4

インピーダンスが著しく高くなるので良くない。望ましくは、添加物が10～15重量%が良い。

【0014】 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ などの添加物は、種々検討の結果、水素・窒素混合雰囲気中でのCuOのCuへの還元反応を促進することが分かった。よって、これらの添加物のうち少なくとも一種を添加することにより、より低温、より短時間、より低水素濃度でのCuOの還元が可能となる。また、これらの添加物のペースト全量に対する添加物量が0.05重量%以下では、CuOの還元性を促進する効果はない。逆に5重量%以上では、還元後の導体の焼結性が悪くなり、また、導体抵抗も悪化させる。望ましくは、0.1～2.0重量%が良い。

【0015】

【実施例】以下本発明の一実施例の多層セラミック配線基板について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明の一実施例における多層セラミック配線基板の断面図を示す。図1において、1は内部電極層、2は誘電体層、3はビアホール電極である。

【0016】多層セラミック配線基板に使用した材料は、ガラス成分として珪酸ガラス(コニング社製#7059)をセラミック成分としてのアルミナ粉末に重量比で50対50混合した物を用いた。つぎに前記基板材料粉末を無機成分とし、有機バインダとしてポリブチルチラール、可塑剤としてジ-n-ブチルフタレート、溶剤としてトルエンとイソプロピルアルコールの混合液(30対70重量比)を混合しスラリーとした。

【0017】このスラリーを充分混合の後ドクターブレード法で、有機フィルム上に造膜しグリーンシートとした。乾燥後の膜厚は約200μであった。このグリーンシートに必要に応じてビアホールを金型にてパンチングする。ビアホール径は0.2mmφであった。

【0018】つぎに導電性ペースト無機組成は、内部電極用ペーストとしては、酸化第二銅粉(平均粒径3μm)に、接着強度を得るためのガラスフリット、CuOの焼結抑制のためのMgOを添加し、またビアホール電極用ペーストとしてはそこにさらにビアホール空洞を防止する添加物として $Al_2O_3$ を表1のような組成で混合した物を用いた。

【0019】導電性ペーストの作製方法は、前記組成の無機粉末に、有機バインダであるエチルセルロースをタービネオールに溶かしたビシクルと、CuOの還元を促進する $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ を加えて、3段ロールにより適度な粘度になるまで混練したものである。このようにして得られた導電性ペーストをスクリーン印刷法にて前記のグリーンシート上に印刷し、乾燥の後に所望の層数だけ熱と圧力を加えて積層する。グリーンシート積層体の表面層には、導体ペーストの還元性とシート抵抗値を測定するために図2に示すような配線パターンを印刷した。図2において、4はグリーンシー

ト積層体表面、5はシート抵抗測定パターン、6はペーストの還元性評価パターンである。

【0020】そののち脱バインダ工程として、空気中で30分間熱処理した。脱バインダの温度は600℃であった。次に還元工程として、水素を10%含む窒素雰囲気中で250℃～450℃の温度で1時間還元処理を行った。そして、最後に窒素雰囲気中で10分間焼成した。焼成温度は900℃であった。それぞれ熱処理はメッシュベルト炉で自動的に行われた。

【0021】還元処理後のCu<sub>2</sub>OからCuへの還元性は、積層体表面のパターン6の外観変化、およびX線回折測定により評価した。X線回折測定による評価は、還元処理後のパターン6をX線回折測定し、ペースト中のCuをCu<sub>2</sub>Oのピーク強度比からCuが100%、90%以上、90%から70%、70%未満の4段階の分け、それぞれ\*

\* A, B, C, Dの評価で表した。ペースト焼成後の導体のシート抵抗値(膜厚10μm換算)は配線パターン5の抵抗値より算出した。また、完成したMLC基板の内部電極部とビアホール電極部のメタライズ性能は、内部電極パターンとビアとで形成される一本の配線の抵抗値を測定し、相対評価した。

【0022】以上の結果を表1に示す。表1に示した抵抗値、Cu還元度からも明らかのようにH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を添加することによって、より低い還元温度でCu<sub>2</sub>OからCuへの還元が可能であることが分かる。このように、Cu<sub>2</sub>OからCuへの還元性にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の添加が効果的であることが明かである。

【0023】

【表1】

No.	無機組成(wt%)				還元性	シート抵抗 (mΩ/□ 10μm)			
	No.	CuO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		250	350	450	550
1	1	97.0	2.0	1.0	0	X	X	X	3500
2	2				C	X	X	X	19
3	3				C	2700	8	3	3
4	4				A	10	7	3	3
5	5				A	10	5	4	4
6	6				A	12	5	4	4
7	7				A	12	5	4	4
8	8				A	12	5	4	4
9	9				A	12	5	4	4
10	10				A	12	5	4	4
11	11				A	12	5	4	4
12	12				A	12	5	4	4
13	13				A	12	5	4	4
14	14				A	12	5	4	4
15	15	82.0	2.0	1.0	15	980	75	20	20
16	16				C	X	X	X	7600
17	17				C	X	X	X	60
18	18				C	X	X	X	34
19	19				C	X	X	X	34
20	20				C	X	X	X	37
21	21				C	X	X	X	15
22	22				C	X	X	X	15
23	23				C	X	X	X	15
24	24				C	X	X	X	15
25	25				C	X	X	X	15
26	26				C	X	X	X	15
27	27				C	X	X	X	15

RT:還元処理温度  
X:10000mΩ/□ (=10Ω/□) 以上で測定不能

【0024】特に本実施例の場合、MgOを添加した導※50※電性ペーストはMLCの内部電極用に適し、他の添加物

としてとくに、 $Al_2O_3$ を加えたものはビアホールの埋設用の導電性ペーストとして最適である。

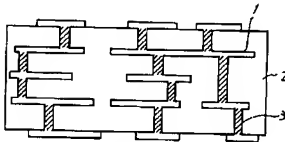
#### 【0025】

【発明の効果】以上のように本発明のCuOペーストは、CuOの他にガラスフリットとMgOと、もしくはさらに $Al_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ の内少なくとも1種以上を添加し、さらに $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ のうち少なくとも一種を添加することで、CuOのCuへの還元が容易になり、還元条件設定の容易化、消費する水素量の低減、処理時間の短縮化、コストの低減を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の導電性ペーストを使用して

【図1】



- 1 … 内部電極層
- 2 … 誘電体層
- 3 … ビアホール電極

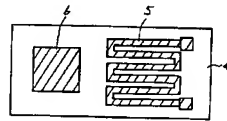
作製したMLCの内部電極ならびにビアホールの断面図である。

【図2】本発明の一実施例の導電性ペーストのシート抵抗測定パターンおよび還元性評価パターンを説明するグリーンシート積層体の表面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 内部電極層
- 2 誘電体層
- 3 ビアホール電極
- 4 グリーンシート積層体表面
- 5 シート抵抗測定パターン
- 6 還元性評価パターン

【図2】



- 4 … グリーンシート積層体表面
- 5 … シート抵抗測定パターン
- 6 … 還元性評価パターン